

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-150865  
 (43)Date of publication of application : 25.05.1992

(51)Int.CI.

A61L 15/58  
 A61F 13/02  
 A61F 13/02  
 A61K 9/70  
 A61K 9/70  
 A61L 15/44

(21)Application number : 02-276798

(22)Date of filing : 15.10.1990

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(72)Inventor : KINOSHITA TAKASHI  
 AKEMI HITOSHI  
 OTSUKA SABURO  
 HOSAKA YOSHIFUMI

## (54) MEDICAL PRESSURE-SENSITIVE TAPE AND TAPE PHARMACEUTICAL PREPARATION FOR THERAPY OF DISEASE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a paper pressure-sensitive tape for medical use with good adhesiveness with a skin and low skin irritation by incorporating a crosslinked product of a copolymer of an alkyl acrylate, a mixture of the alkyl acrylate and an alkoxyalkyl acrylate and a carboxyl or hydroxyl group-contg. monomer in a crosslinkable pressure-sensitive adhesive layer.

CONSTITUTION: 99.5 pts. isononyl acrylate and 0.5 pt. acrylic acid are copolymerized in ethyl acetate in an inert gas atmosphere to prepare a copolymer soln. 90 pts. solid content of this soln. and 10 pts. metoprolol are mixed and in addition, 0.3 pt. ethyl acetoacetate aluminum diisopropylate is made into a 10% acetylacetone soln., which is then incorporated therein. one face of a polyethylene terephthalate film with a thickness of 12 $\mu$ m is coated with the obtd. soln. and is dried so as to obtain the thickness of 80 $\mu$ m after drying. It is possible thereby to satisfy stability of a drug, adhesiveness with a skin and releaseness of the drug and to decrease skin irritation.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-246752

(43)公開日 平成5年(1993)9月24日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup> C 0 4 B 28/18 B 2 2 C 7/00 B 3 2 B 13/04 // (C 0 4 B 28/18 24:26	識別記号 1 1 1	府内整理番号 8315-4E	F I	技術表示箇所
--	---------------	-------------------	-----	--------

審査請求 未請求 請求項の数4(全5頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-47175	(71)出願人 000000240 小野田セメント株式会社 山口県小野田市大字小野田6276番地
(22)出願日 平成4年(1992)3月4日	(71)出願人 000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
	(72)発明者 永田 憲史 千葉県佐倉市大作2-4-2 小野田セメント株式会社セラミックス研究所内
	(72)発明者 井口 真仁 千葉県佐倉市大作2-4-2 小野田セメント株式会社セラミックス研究所内
	(74)代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 モデル材料

(57)【要約】

【目的】 この発明は、モデル材料としてゾノトライト系珪酸カルシウム成形体を用いて、供給上の安定性は勿論のこと、形状変化や寸法変化が極めて少なく、耐熱性に優れ、特殊な処理を施さずに機械加工の終了後に直ちにモデル材料として使用できることを特徴とする。

【構成】 この発明のモデル材料は、ゾノトライト系珪酸カルシウム水和物60~94重量部、スチレンーブタジエン共重合体5~30重量部、ガラス繊維1~10重量部の組成のゾノトライト系珪酸カルシウム成形体を耐熱性接着剤により積層して成ることを特徴としている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゾノライト系珪酸カルシウム水和物60～94重量部、スチレンーブタジエン共重合体5～30重量部、ガラス繊維1～10重量部の組成からゾノライト系珪酸カルシウム成形体が成ることを特徴とするモデル材料。

【請求項2】 ゾノライト系珪酸カルシウム成形体を耐熱性接着剤により積層して成ることを特徴とする請求項1記載のモデル材料。

【請求項3】 耐熱性接着剤がシリコーン系樹脂であることを特徴とする請求項2記載のモデル材料。

【請求項4】 耐熱性接着剤がポルトランドセメント、マグネシアセメント、アルミナセメント、半水石膏、リン酸アルミニウム、水ガラスの1種類以上から成ることを特徴とする請求項2記載のモデル材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は大型のモデル材料に関するもので、特に、耐熱性が要求されたり、寸法変化が少ないことが強く要求される材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、モデル材料としては木材や樹脂、或は石膏やセメント等の水硬性材料等、種々の素材が使用されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 これらの材料の中で耐熱性が有り、且つ変形が少なく、寸法安定性を有し、更に加工性に優れる材料は乏しい。また、これらの材料では寸法上の制約を受け、大型のモデル材料は得にくい。

【0004】 例えば、木材では200℃程度の耐熱性は有するものゝ、それ以上では劣化が起こり、極端な場合には、炭化が生じる。また、寸法安定性に就いても充分ではなく、特に吸湿により変化を生じる点は大きな問題である。

【0005】 木材には以上の様な問題が有るが、自然保護といった別の視点からも大きな問題を抱えている。すなわち、モデル材料として用いることの出来る木材は一般に緻密質のものが適当とされているが、当然のこと乍らこの様な木材は森林資源の減少により枯渇して来ている。すなわち、モデル材料になる木材そのものが入手し難くなつて來ることも大きな問題である。特に、大型のモデル材料が必要な場合、良質な木材の確保が益々困難になって來ており、この様な場合には、木材の小片を積層集積して大型のブロックを製作してモデル材料とする方法等が採られているが、積層体を構成する木材の小片1つ1つが前述のように吸湿寸法変化を生じ、安定性の良いモデル材料とは成り得ない。

【0006】 また、モデル材料として樹脂材料も広く使われている。この様な樹脂材料は木材に比較して寸法安定性が優れており、加工性も比較的良好であることから

一部では木材に替わるモデル材料として近年多く使われるようになって来ている。併し乍ら、この様な樹脂材料は耐熱性に乏しく、用途範囲もかなり限定されているのが現状である。更に、木材に比較して高価であることも用途範囲を限定させる一因と成っている。

【0007】 一方、木材や樹脂材料の他に石膏やセメント等の所謂水硬性材料もモデル材料として使われている。この様な水硬性材料は比較的、熱安定性の高い無機質化合物から構成されており、耐熱性が前述の木材や樹脂に比較して高い点が特徴である。併し乍ら、この様な材料は所謂脆性材料であり、加工性に劣る欠点がある。

例えば、複雑な段加工や穴あけ加工等では加工部周辺に欠けやチッピングを生じ易い。更に、この様な材料の欠点として寸法的な制約が有るという点も挙げられる。すなわち、この様な水硬性材料は水性スラリーを硬化させるものであるから、スラリー充填層の厚さ方向には密度分布が生じ易く、均質な材料が得られ難い。従って、特に厚さ方向に制約を受け、あまり大きなモデル材料が得に難いと言う問題が有る。

【0008】 この発明はこの様な技術的課題を解決するために為されたものであつて、その目的とするところは上述の趣旨からも明らかな様に、供給上の安定性は勿論のこと、形状変化や寸法変化が極めて少なく、耐熱性に優れ、特殊な処理を施さずに機械加工が容易に出来るモデル材料を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 上述の目的を達成するために、この発明に依るモデル材料は、ゾノライト系珪酸カルシウム成形体をモデル材料として用いる点に主な要旨を有するものであり、更に、ゾノライト系珪酸カルシウム成形体を耐熱性接着剤で積層、接着して成るモデル材料である点に要旨を有するものである。また、本発明者等は上述の要求を満足するモデル材料の開発を目指し、種々研究および検討を重ねた結果、ゾノライト系珪酸カルシウム水和物60～94重量部、スチレンーブタジエン共重合体5～30重量部、ガラス繊維1～10重量部の組成から成るゾノライト系珪酸カルシウム成形体をモデル材料として用いることによって、耐熱性および寸法安定性において優れたモデル材料が得られることを見出しこの発明に到った。更に、ゾノライト系珪酸カルシウム成形体を、シリコーン系樹脂、またはポルトランドセメント、マグネシアセメント、アルミナセメント、半水石膏、リン酸アルミニウム、水ガラスの1種類以上から成る耐熱材料で接着、積層することにより、複雑な形状や大型のモデル材料が提供できることを見出しこの発明を完成するに到ることが出来たものである。

【0010】 以下に、この発明に就いて具体的に説明しよう。

## 【0011】

【作用】先ず、この発明で使用する珪酸カルシウム成形体とは、ゾノライト系珪酸カルシウム水和物6.0～9.4重量部、スチレンーブタジエン共重合体5～30重量部、ガラス繊維1～10重量部で構成されるゾノライト系珪酸カルシウム成形体から成るものである。このゾノライト珪酸カルシウム成形体の微細組織は針状、或は繊維状の結晶が絡み合った構造をしており、その性質も木材に近似していることから、建築用材料として広く用いられているものである。スチレンーブタジエン共重合体の配合目的は珪酸カルシウム成形体の強度向上と加工性向上にある。すなわち、モデル材料としては充分な強度を有し、取り扱い中に欠けたり割れ等が発生しないことは勿論のこと、小径加工や複雑な端面、角部加工が行える加工性を必要とする。これ等の物性を確保するために前記スチレンーブタジエン共重合体の配合が必要になるのである。配合量は5～30重量部で充分な物性向上が得られる。この範囲外、すなわち、5重量部未満では目的とする物性は確保出来ず、また、30重量部を越えると、スチレンーブタジエン共重合体が珪酸カルシウムに均一に分散せず、均質な成形体とは成り得ない。

表 1

	項目	ゾノライト系珪酸カルシウム板	ベイスギ	
物性	比重	0.5	0.37	JIS Z 2102
	曲げ強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	100	541	JIS Z 2113
	曲げ弾性係数(kgf/cm <sup>2</sup> )	25,000	79,000	E 1/3PMax
寸法	圧縮強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	100	353	JIS Z 2111
変化	寸法変化 (%)	±0	0.15	160℃加熱

【0015】上記の表1に示される様に、ゾノライト系珪酸カルシウム成形体は木材に対して機械的強度が若干劣るものゝ優れた寸法安定性を有している点が大きな特長であるが、天然木材や樹脂材料、或は石膏等の水硬性材料より圧倒的に優れている点は、熱に対する寸法安定性と、経時的な吸湿に対する寸法安定性である。この成形体の主要成分であるゾノライトの耐熱性は800℃以上である。これは、ゾノライトに含まれる結晶水の割合が非常に小さく、損失が少ないとによるものである。このために、モデル材料に用いられる木材や石膏等の水硬性材料に対して寸法安定性が良好で、所定形状に機械加工を行うだけで、容易にモデルを製作することが出来る。

【0016】続いて、ゾノライト系珪酸カルシウム成形体のモデル材料としての使用法に就いて述べる。

【0017】先ず、ゾノライト系珪酸カルシウム成形体を製造するために、シリカ原料とカルシウム原料を調合して水を加えてスラリーを作り、一旦加熱して両者を反応させた上で、オートクレーブで水熱反応させてゾノライトを合成し、所定量のガラス繊維とスチレンーブタジエン共重合体のポリマーエマルジョンを添加して加

【0012】また、ゾノライト系珪酸カルシウム成形体にはガラス繊維の配合が必須である。このガラス繊維はマトリックスである珪酸カルシウムが若干のアルカリ性を呈するためにEガラス等の所謂耐アルカリ性ガラス繊維が好ましく、珪酸カルシウム成形体の補強、特に曲げ強度の向上に効果的である。使用的ガラス繊維の形状、すなわち径および長さは特に限定しないが、径としては5～30μm、長さは5～30mmのものが好ましい。また、添加量はガラス繊維の寸法により異なるが、1～10重量部である。10重量部を越えて添加すると、ガラス繊維の凝集が起こり、むしろ珪酸カルシウム成形体の強度を低下させる等の悪影響を及ぼす。一方、1重量部未満では成形体中のガラス繊維の密度が低く、目的とする強度向上を図ることが出来ない。

【0013】以上の構成から成るゾノライト系珪酸カルシウム人造木材の物性の一例を下記の表1に示す。

## 【0014】

## 【表1】

【0015】上記の表1に示される様に、ゾノライト系珪酸カルシウム成形体は木材に対して機械的強度が若干劣るものゝ優れた寸法安定性を有している点が大きな特長であるが、天然木材や樹脂材料、或は石膏等の水硬性材料より圧倒的に優れている点は、熱に対する寸法安定性と、経時的な吸湿に対する寸法安定性である。この成形体の主要成分であるゾノライトの耐熱性は800℃以上である。これは、ゾノライトに含まれる結晶水の割合が非常に小さく、損失が少ないとによるものである。このために、モデル材料に用いられる木材や石膏等の水硬性材料に対して寸法安定性が良好で、所定形状に機械加工を行うだけで、容易にモデルを製作することが出来る。

【0016】続いて、ゾノライト系珪酸カルシウム成形体のモデル材料としての使用法に就いて述べる。

【0017】先ず、ゾノライト系珪酸カルシウム成形体を製造するために、シリカ原料とカルシウム原料を調合して水を加えてスラリーを作り、一旦加熱して両者を反応させた上で、オートクレーブで水熱反応させてゾノライトを合成し、所定量のガラス繊維とスチレンーブタジエン共重合体のポリマーエマルジョンを添加して加

【0018】この様な観点から、接着剤としては以下に述べる有機質、または無機質の接着剤が使用出来る。先ず、有機質の耐熱性接着剤としてはシリコーン系樹脂が最も適している。このシリコーン系接着剤はオルガノポ

5

シリコサンを主成分とする有機シリコーン重合体で、有機系接着剤の中で最も耐熱性を有する樹脂の1つである。こゝで、耐熱性とは単に化学的に変質しないということだけではなく、加熱による伸び縮みが有る等の寸法変化を生じず、安定であるということも含まれる。また、弹性接着層を形成するために、本接着剤を用いて接着、積層した珪酸カルシウム板は積層後の加工性も良好である。

【0019】尚、接着層の硬度や加熱による寸法安定性を更に向上させたい場合、すなわち硬化した接着剤の性質を基材、すなわち珪酸カルシウムの様な基材により近付けたい場合には、接着剤の中に無機質フィラーを高充填する方法が推薦される。無機質フィラーとしては主にシリカやアルミナ等の微粉体または微粒子が用いられる。微粉シリカではシランカップリング剤による表面処理が可能であり、マトリックスであるシリコーン系樹脂との相溶性を向上させることが出来る。従って、フィラーの充填量を高めることが出来、硬化した接着剤の性質はより一層基材、すなわち珪酸カルシウム材料に近似させることが出来る。また、シリカ以外にもアルミナやその他の無機系フィラーを配合することが出来るが、これ等のフィラーを添加する目的は硬化した接着剤の改質、具体的には基材の性状に近付けるための改質であるから、成る可く高充填することが好ましい。従って、マトリックスとの相溶性を向上させる高充填化を計るために、フィラーに対しては何等かの表面改質、例えば脂肪酸等による表面改質やカップリング剤による表面改質を施すことが重要である。

【0020】使用的する接着剤は以上の様なものであるが、シリコーン系接着剤には一般に1液性のものと2液性のものとが有り、この発明においてはそのいずれも使用出来るが、一般に1液性のシリコーン系接着剤は表面硬化時間が5~20分程度と硬化速度が速い。従って、小さい寸法の積層には向くが、大型品の場合には充分な作業時間が確保出来ないので好ましくない。大型積層体を作製する場合には、可使時間の比較的長い2液性のシリコーン系接着剤が妥当である。尚、硬化に当たってはシリコーン接着剤は加熱により急速に硬化する特長があるので、次工程との調整のために硬化時間を変えたい場合等には加熱により硬化時間を制御することが出来る。

【0021】積層方法は一般的木材接着法と同様で、接着剤塗布後に圧着することによって薄く均質な接着層が得られる。圧着用プレス機は通常の木材接着用プレスがそのまま使用でき、珪酸カルシウム板の寸法によって異なるが、1~10kg/cm<sup>2</sup>の圧力で接着剤が見かけ上硬化するまで加圧する。加圧時間は接着剤の種類によりまちまちであるが、完全に硬化しなくとも見かけ上で硬化すれば解圧できる。解圧後に、養生して硬化させるが、加熱養生により硬化時間が短縮されることは前述の通りである。例えば、80℃程度の加熱養生では約1日で所定

6

の接着強度を持つようになる。

【0022】一方、この様なシリコーン系接着剤の他に耐熱性の無機系接着剤も効果的である。耐熱性無機質接着剤としては、例えばポルトランドセメント、マグネシアセメント、アルミナセメント、半水石膏、リン酸アルミニウム、水ガラスの1種類以上から成る材料が適用出来る。これらの材料はいずれもシリコーン系接着剤に比較して耐熱性が高く、300℃以上の溶湯に対しても安定である。尚、これらの無機質接着剤は水硬性を利用して接着、接合させたり、或は水を介在させて接着、接合させるものであるから、接着、接合後は乾燥、養生が必要である。また、シリコーン系接着剤に比較して接着層に水分を含有するので、乾燥、養生は充分に行うことが重要である。尚、接着後の積層体の加工性はシリコーン系接着剤には劣るが、幅広い温度域で使用できる点がこれらの無機質系接着剤の特長である。

【0023】いずれにしても、用途によって有機質、無機質の接着剤のどちらかを選択することが出来る。

【0024】

20 【発明の効果】以上のように、この発明に依れば、モデル材料としてゾノライト系珪酸カルシウム成形体は所定形状に機械加工するだけでモデル材料として供することが可能であり、従来の天然木材や樹脂、或は石膏等の水硬性材料によるモデル材料の性能を上回る形状および寸法安定性が得られ、更に耐熱性に優れたモデル材料が得られる。

【0025】また、ゾノライト系珪酸カルシウム成形体をシリコーン系、または無機質系の耐熱性接着剤を選定して接着することにより、天然の木材では達成困難な寸法安定性に優れた大型のモデル材料を得ることが出来るようになる。

【0026】次に、この発明のモデル材料を用いてモデルを実際に作製した幾つかの例を示す。

【0027】

【実施例】

(実施例1) ゾノライト系珪酸カルシウム成形体から成る珪酸カルシウムボードを1000×700×50mmに切断し、シリコン系接着剤を使って3層に貼り合わせした後、NC機械で加工、仕上げを行ったが、接着部分での剥離、欠け等は生じず、また接着層での段差のない加工、仕上げが可能であった。

【0028】(実施例2) 実施例1にて作製したモデルを、特開昭63-273544号公報に記載される簡易プレス型のモデルに適応したところ、接着層からのガスの発生、変形、剥離等が無く全く問題なかった。

【0029】(実施例3) 実施例1と同じ大きさの珪酸カルシウムボードをポルトランドセメント、マグネシアセメント、アルミナセメント、半水石膏、リン酸アルミニウム、水ガラスの6種類の接着剤を使って、各々3層に貼り合わせ積層した。次に、これをNC加工したが接

着層の剥離、欠け等は生じなかった。また、これに Bi-Sn、Bi-Sn-Sb、Sn-Pb、Bi-Sn-Pb 等の低融点合金を特開昭63-273544号公報に記載されるようなシリコンシートを介する簡易プレス型工法ではなく、モデルに直接鋳込んだが、接着層の剥離、ガスの発生は問題なかった。

【0030】(比較例1)実施例1と同様の珪酸カルシウムボードをエポキシ系接着剤を使用して、3層に接着した。この積層体を加工、仕上げしたところ接着層の部分に段差が生じた。また、これを特開昭63-2735

44号公報に記載される簡易プレス型のモデルに使用したところ、注湯合金の熱により更に大きな段差を生じた。

【0031】(比較例2)実施例1と同様の珪酸カルシウムボードをウレタン系接着剤を使用して、3層に接着した。この積層体を加工、仕上げし、特開昭63-273544号公報に記載される簡易プレス型のモデルに使用したところ、注湯合金の熱により接着層部分にて剥離が発生し、再利用不可能となった。

### フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5 C 04 B 14:42	識別記号 Z 2102-4G	F I	技術表示箇所
(72) 発明者 伊藤 安男 千葉県佐倉市大作2-4-2 小野田セメント株式会社建設材料研究所内	(72) 発明者 鬼頭 哲 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内		
(72) 発明者 堤 康一 千葉県佐倉市大作2-4-2 小野田セメント株式会社建設材料研究所内	(72) 発明者 伊藤 雅人 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内		

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-272754

(43)公開日 平成4年(1992)9月29日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
A 61 F 13/00

識別記号 301 C  
Q 7108-4C  
Q 7108-4C

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 6(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-32880

(22)出願日 平成3年(1991)2月27日

(71)出願人 000109543

テルモ株式会社

東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目44番1号

(72)発明者 小出 幹夫

神奈川県足柄上郡中井町井ノ口1500番地

テルモ株式会社内

(72)発明者 大西 誠人

神奈川県足柄上郡中井町井ノ口1500番地

テルモ株式会社内

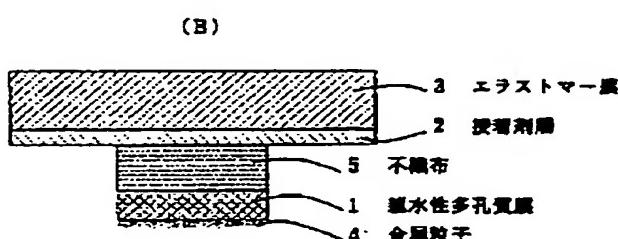
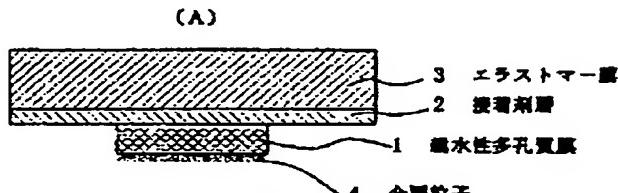
(74)代理人 弁理士 八田 幹雄 (外1名)

(54)【発明の名称】接着性ドレッシング

(57)【要約】

【目的】手術後の縫合部や傷の手当等に使用され、手や足の関節等動きの激しい部分に適用でき、また入浴や水との接触の際に交換する必要のない、創傷面等を細菌の感染から防ぐ接着性ドレッシングを提供する。

【構成】下図の如く、熱可塑性エラストマー、接着剤層、親水性多孔質膜、または中間層として吸水性の不織布を積層し、これに抗菌性のある金属を付与したものからなる接着性ドレッシングによって上記目的を達成する。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】熱可塑性ポリウレタンエラストマーの膜の片面に接着剤層を積層し、該接着剤層の面の一部に親水性多孔質膜を積層してなる接着性ドレッシング。

【請求項2】熱可塑性ポリウレタンエラストマーの膜の片面に接着剤層を積層し、該接着剤層の面の一部に吸水性の不織布を積層し、さらに該布帛上に親水性多孔質膜を積層してなる接着性ドレッシング。

【請求項3】接着剤層が一液熱架橋型のアクリル系接着剤である請求項1または請求項2のいずれか一つに記載の接着性ドレッシング。

【請求項4】親水性多孔質膜がポリオレフィンあるいはハロゲン化ポリオレフィンにアルコキシアルキルアクリレートおよび／またはアルキルアクリルアミドをグラフト重合させ親水性を付与したものである請求項1または請求項2のいずれか一つに記載の接着性ドレッシング。

【請求項5】熱可塑性ポリウレタンエラストマーの膜と接着剤層、あるいは親水性多孔質膜のいずれかに抗菌性の有る金属である銀、銅または亜鉛を蒸着して抗菌性をもたせた請求項1または請求項2のいずれか一つに記載の接着性ドレッシング。

【請求項6】吸水性の不織布に抗菌性の有る金属である銀、銅または亜鉛を蒸着して抗菌性をもたせた請求項2に記載の接着性ドレッシング。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、接着性ドレッシングに関するものである。詳しく述べると、熱可塑性エラストマーの膜と低刺激性粘着剤および親水性化処理した多孔質膜からなり、空気や水蒸気は透過するが、水の侵入や細菌による感染を防止することができる外科用に好適な接着性ドレッシングに関する。

## 【0002】

【従来の技術】手術後の縫合部や傷の手当等に使用する創傷ドレッシング材は、簡単に操作することができ、貼った後でも手や足の関節などの屈伸が容易であり、患者が入浴したり、シャワーを浴びたりする場合に交換する必要がなく、傷口への細菌感染を防止することが必要である。

【0003】従来は、ガーゼ、脱脂綿等が用いられていましたが、滲出液を速やかに吸収するため、創傷面が脱水状態になり乾燥してしまい、その結果痂皮ができる。この際にガーゼ等が創面に固着して離にくくなり、剥がす際に出血を伴う等、患者に苦痛を与えてしまう。また、滲出液がガーゼ等を通して表面に出てくると、細菌が傷に侵入し感染する可能性が高くなる等の欠点があった。

【0004】これに代るものとして、吸湿性パッドと非粘着性フィルムからなるスponジ状パッドと防水性紺創膏を組合せたドレッシング(Airstrip(登録商標)、Smith&Nephew Limited)や

高水蒸気透湿性を有するポリウレタンフィルムと接着材層からなる接着性ドレッシング(Op-Site(登録商標)、Smith&Nephew Limited、Biocclusive(登録商標)、Johnson&Johnson; Tegaderm(登録商標)、3M)等が市販されており、一応の効果を修めている。

【0005】一方、特開昭58-155854号公報に見られるように、多孔質膜フィルムからなる創傷被覆材があるが、手術後の縫合部や関節部等の傷口に用いた場合、粘着部分が存在しないため、皮膚との密着性に問題があり細菌感染することが予想される。

【0006】また、創傷面や傷口の縫合部では感染が起こりやすいため、抗菌剤を含有したクリーム基剤を使用して感染防止を行なっている。しかし、抗菌剤をガーゼに塗り込んだ場合、滲出液とともにガーゼ包帯に約57%が染み込み、創面に約21%しか到達しない。またクリーム基剤では毎日のように創面に塗り込む等操作上面倒である。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記のような点から、一般に接着性ドレッシングとしては、(1)操作性が良いこと、(2)使用時まで滅菌されていること、(3)接着が可能であること、(4)通気性が良いこと、(5)細菌による感染を防止すること等の要件を満たすことが望まれるが、未だ、これらの要件を満たすドレッシングは得られていないのが現状である。

【0008】したがって、本発明の目的は、新規な接着性ドレッシングを提供することにある。

【0009】本発明の他の目的は、空気や水蒸気は透過するが、水の侵入や細菌による感染を防止することができる外科用に好適な接着性ドレッシングを提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的は、熱可塑性ポリウレタンエラストマーの膜の片面に接着剤層を積層し、該接着剤層の面の一部に親水性多孔質膜を積層してなる接着性ドレッシングにより達成される。

【0011】上記目的は、熱可塑性ポリウレタンエラストマーの膜の片面に接着剤層を積層し、該接着剤層の面の一部に吸水性の不織布を積層し、さらに該布帛上に親水性多孔質膜を積層してなる接着性ドレッシングによつても達成される。

【0012】本発明は、接着剤層が一液熱架橋型のアクリル系接着剤である上記に記載の接着性ドレッシングである。本発明はまた、親水性多孔質膜がポリオレフィンあるいはハロゲン化ポリオレフィンの膜にアルコキシアルキルアクリレートおよび／またはアルキルアクリルアミドをグラフト重合させ親水性を付与した接着性ドレッシングである。本発明はさらに、熱可塑性ポリウレタンエラストマーの膜、接着剤層、親水性多孔質膜および吸

水性の不織布のいずれかに抗菌性の有る金属である銀、銅または亜鉛を蒸着して抗菌性をもたせた接着性ドレッシングである。

## 【0013】

【作用】つぎに、図面を参照しながら本発明の接着性ドレッシングについて説明する。

【0014】本発明の接着性ドレッシングは、図1(A)に示すように熱可塑性エラストマーの膜3に低刺激性の接着剤層2を積層し、さらにこの接着剤層2を積層した面の一部の該接着性ドレッシングを使用する際に皮膚欠損部位に直接触れる部分に親水性処理をした多孔質膜1を積層し、これに必要により抗菌性のある金属4を蒸着することにより、創面によく密着して傷口への感染を防止し、また皮膚欠損部位に接する部分に親水性処理をした多孔質膜を用いたことにより、従来のガーゼ等を用いた場合のような過度の乾燥を防ぎ、水和潤滑状態にして、皮膚欠損部位に接着性ドレッシングが固着することなく、表皮再生を促進することができる。

【0015】また本発明の接着性ドレッシングは、図2(B)に示すように熱可塑性エラストマーの膜3に低刺激性の粘着剤層2を積層し、さらにこの接着剤層を積層した面の一部の該接着性ドレッシングを使用する際に皮膚欠損部位に直接触れる部分に、吸水性の布帛5を積層させ、この布帛5上に親水性処理をした多孔質膜1を積層して、これに必要により抗菌性のある金属4を蒸着することにより、滲出液の多い創面でも滲出液が貯留することなく、創面によく密着し、抗菌性を付与したことから滲出液が表面にしみでてきても細菌の傷口への感染を防止する。また皮膚欠損部位に接する部分に親水性処理をした多孔質膜を用いたことにより、従来のようにガーゼ等を用いた場合のような過度の乾燥を防ぎ、水和潤滑状態にして、皮膚欠損部位に接着性ドレッシングが固着することなく、表皮再生を促進することができる。

【0016】熱可塑性エラストマーとして知られているものは、ステレン-ジエン熱可塑性ブロック共重合体、熱可塑性ポリエステル-エーテル共重合体、熱可塑性ポリウレタンエラストマー等がある。本発明に用いられる熱可塑性エラストマーは好ましくは、熱可塑性ポリウレタンエラストマーである。熱可塑性ポリウレタンエラストマーは、ハードセグメントとしてのジイソシアートは、例えば、エチレンジイソシアート、ヘキサメチレンジイソシアート、トルイレンジイソシアート、フェニレンジイソシアート、ジメチルージフェニルメタンジイソシアート、イソホロンジイソシアート、4-4'ジフェニルメタンジイソシアート等で、熱可塑性ポリウレタンエラストマーには、4-4'ジフェニルメタンジイソシアートが好ましく用いられ、ソフトセグメントとしてのポリオール、例えば、ポリアルキレンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカプロラクタム、ポリカーボナート等と、さらに鎖延長剤となるエテ

レンジリコール、プロピレンジリコール、1, 4-ブタジオール、およびブタンジオール等よりなるセグメント化ポリウレタンであり、一般的に医療用として用いられ、水蒸気透過性を有している熱可塑性ポリウレタンエラストマーで、成分としてのポリオールは、好ましくは、ポリエーテルポリオールである熱可塑性ポリウレタンエラストマーである。

【0017】本発明で用いられている多孔質膜は、ポリオレフィンまたはハロゲン化ポリオレフィンの多孔質膜で、汎用で低価格な面を考慮にいれると、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、塩素化ポリエチレン等を用いた多孔質膜で、好ましくは、ポリプロピレンである。

【0018】本発明ではこの多孔質膜に親水性処理を行う。それに用いられる親水性モノマーおよび/または親水性ポマリーとしては、アクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキルアクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、メキシエチル(メタ)アクリレート等のアルコキシアルキルアクリレート、エチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等のアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、ジメチルメタクリルアミド、ジエチルメタクリルアミド等のジアルキル(メタ)アクリルアミド、ビニルシラン、ビニルビリジン等で、これらのモノマーの1種または2種以上が使用され、好ましくは、グラフト重合が容易で、しかも生体適応性が良好な点から、アルコキシアルキルアクリレートおよび/またはアルキルアクリルアミドのモノマーのポリマーである。

【0019】そしてこの親水性モノマーを多孔質膜に化学的に結合する方法としては、化学的グラフト法、放射線グラフト法またはグロー放電グラフト法等があり、本発明においては、グロー放電グラフト法の一種であるプラズマ開始表面グラフト法が好ましく用いられる。

【0020】プラズマ開始表面グラフト重合は、アルゴン、窒素、空気、水素等の雰囲気中で、0.01~0.5 torr、好ましくは0.1~0.2 torrの圧力下にプラズマを1~300秒間、好ましくは5~20秒間照射し、その時同時にあるいはその後、前記親水性モノマーをガス状または液状で供給し、15~50℃、好ましくは20~25℃の温度で1~200分間、好ましくは2~10分間反応に供することにより行なわれる。

【0021】本発明に用いる接着剤としては、医療用と

して一般的にはアクリル酸、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル共重合体が用いられるが、特に本発明においては、基剤である熱可塑性ポリウレタンエラストマーの膜および本発明の構成要素である多孔質膜または布帛との接着性が良く、使用中熱可塑性ポリウレタンエラストマー膜から剥がれることなく、また皮膚に直接接触させて用いることから皮膚に悪影響を及ぼすことなく、さらに使用が終りまたは交換する際、皮膚から容易に剥がれること等の必要性から一液熱架橋型のアクリル系接着剤が、好ましい。なお、接着剤層の厚みは5~50μm、好ましくは10~20μmである。

【0022】本発明に抗菌剤として用いられる金属としては、銀、銅または亜鉛等であるが、抗菌性の点から銀が好ましい。膜表面に存在させる金属は、2種類以上あっても良いし、また、酸化銀(1価)、酸化銀(2価)、酸化銅(1価)、酸化銅(2価)、酸化亜鉛、酸化鉄亜鉛、酸化鉄銅等の酸化物、塩化銀、塩化銅(1価)、塩化亜鉛、臭化銀、臭化銅(1価)、ヨウ化銀、ヨウ化銅(2価)等のハロゲン化物等の状態であっても良い。なお、これら金属を該膜に存在させる方法としては、スパッタリング法、イオンビーム法、真空蒸着等があり、特に限定されないが、好ましくは、スパッタリング法である。

【0023】さらにこの金属を存在させる部分は、熱可塑性ポリウレタンエラストマー、布帛および多孔質膜のどの層でもよいが、好ましくは感染創面に近いほうが好ましい等の理由により多孔質膜であり、また積層する前であっても、積層後であっても良いが、好ましくは製造のし易さや蒸着のし易さ等の点から積層前、多孔質膜単独の状態で金属を蒸着した方が良い。

【0024】存在させる金属の量については、特に限定されないが、コスト面あるいは溶出金属による2次汚染等の点から、膜表面のX線光電子スペクトルによる金属原子/炭素原子比が0.02~5.0の範囲内にあるものが良く、さらに好ましくは、0.1~2.0である。金属原子/炭素原子比が5.0を越えると、膜表面での金属存在比が過剰となり、抗菌性を有するものの、孔径が、付着した金属により縮小化して、膜本来の水蒸気透過性失われてしまう。また、過剰に金属が付着してこの金属が薄膜化してしまうと、孔が閉塞されたり、金属層が衝撃等で剥離するばかりか、非経済的である。逆に金属原子/炭素原子比が0.02以下であると、安定した抗菌性が失われる虞がある。

【0025】本発明に用いられる布帛は、創面からの滲出液を吸収するためのもので、不織布、織布、編布等があり、より簡便にはガーゼや脱脂綿等でもよいが、抗菌性や適度な保湿性、吸水性等の点から一般的に医療用として用いられているウレタンあるいはセルロース系の不織布が適している。該布帛の厚みは0.1~5.0m

m、好ましくは0.5~2.0mmである。

【0026】本発明の接着性ドレッシングは、例えば次のようにして製造される。

【0027】まず、ポリオレフィン、例えばポリプロピレン粉末に所定量の流動パラフィンを加えて溶融混練しペレット化する。このペレットを150~200℃で溶融し、Tダイ付押出し機により押出し、冷却固定化液中に導き冷却固定化して膜状にし、該膜中の不純物である流動パラフィンを抽出し、100~150℃、好ましくは135℃程度の空気中で約2分間熱処理を行い、ポリプロピレン性の多孔質膜を得る。該膜にメトキシエチルアクリレートをプラズマ開始表面グラフト重合し、親水性を付与したポリプロピレン型の多孔質膜を得た。

【0028】この多孔質膜に金属(銀)を蒸着し抗菌性を付与した。

【0029】一方、熱可塑性ポリウレタンエラストマーの膜を得るには、溶媒、例えばテトラヒドロフランとジメチルホルムアルデヒドの混合溶液に熱可塑性エラストマー、例えば熱可塑性ポリウレタンエラストマーを溶解させて、熱可塑性エラストマー溶液、例えばポリウレタン溶液を得る。次いで、このポリウレタン溶液を離型紙、例えばシリコーン系の剥離紙上に、精密層状化工具(アブリケーター)を用いて、一様な厚さで層状化する。塗布した後、室温で放置し、さらに60~100℃の乾燥機に移し、そこで1~10時間、好ましくは2~4時間硬化させ、熱可塑性エラストマー膜、例えばポリウレタン膜を得る。乾燥後の膜厚は特に限定されないが、好ましくは10~200μm、特に30~50μmである。

【0030】この熱可塑性エラストマー膜に一液熱架橋型のアクリル系接着剤をアブリケーターを用いて、塗布し20μm厚の接着剤層を形成する。

【0031】次いで、この接着剤を塗布した熱可塑性エラストマー膜に親水性処理をしつつ抗菌性を付与した多孔質ポリプロピレン膜を張合わせ、本発明の接着性ドレッシングを得る。

【0032】その後これを必要により、エチレンオキサイドガスあるいはγ線により滅菌して本発明の接着性ドレッシングが得られる。

【0033】

【実施例】つぎに実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

【0034】実施例1

まず多孔質膜を作製した。メルトフローインデックスが3.0および0.3のポリプロピレンの混合物(混合重量比100:40)100重量部、流動パラフィン(平均分子量324)400重量部および結晶核形成剤としての1.3.2.4ービス(p-エチルベンジリデン)ソルビット0.3重量部を二軸型押出器に入れ150~200℃で溶融混練し、ペレット化した。このペレット

を上記二軸型押出器を用いて150～200℃で溶融し、スリット幅0.6mmのTダイより空気中に押し出しフィルム状にし、このフィルム状物をTダイ直下に置かれたガイドローラーによって冷却固定化液1.1.2-トリクロロー-1.2.2-トリフルオロエタン中に導き、冷却固定化した後巻取る。巻取ったフィルム状物を一定寸法に切断し、縦横両方向を固定し、1.1.2-トリクロロー-1.2.2-トリフルオロエタンに10分間、計4回浸漬して、フィルム状物の不純物である流动バラフィンを抽出し、135℃の空気中で約2分間熱処理を行い、平均孔径0.6μm、膜厚140μmのポリプロピレン製多孔質膜を得た。

【0035】該膜にアルゴンの雰囲気中で、0.1～0.2torrまで減圧しプラズマを10～15秒間照射し、その後メトキシエチルアクリレートをガス状で供給し、25℃の温度で5分間の反応条件によりプラズマ開始表面グラフト重合し、親水性を付与したポリプロピレン製の多孔質膜を得た。

【0036】さらにこの親水性を付与したポリプロピレン製の多孔質膜に銀をスパッタリング蒸着する。まず親水性を付与したポリプロピレン製の多孔質膜をターゲット（陰極）に対面する基板支持台上に設置し、アルゴン雰囲気にて10<sup>-5</sup>torrにまで減圧した後、シャッターを開いて5秒間銀をスパッタリング蒸着した。

【0037】次に、テトラヒドロフラン（THF）11.4gとジメチルホルムアルデヒド（DMF）6gの混合溶液（THF/DMF 95/5）にウレタン樹脂（ザーミンP-2045R、大日精化株式会社）を溶解させ、20重量%ウレタン樹脂溶液を得た。

【0038】この20重量%ウレタン樹脂溶液をシリコーン系の剥離紙上に、精密層状化工具（アプリケーター）を用いて、一様な厚さで層状化する。塗布した後、室温で15分放置し、さらに100℃の乾燥機に移し、そこで2～3時間硬化させた。硬化後の厚みが30μmである熱可塑性ポリウレタンエラストマーを得た。

【0039】そしてこの熱可塑性ポリウレタンエラストマー膜に一液熱架橋型のアクリル系接着剤（AV-6100、昭和高分子株式会社製）を精密層状化工具（アプリケーター）を用いて塗布し、厚さ20μmの接着剤層を形成する。

【0040】最後に、上記のようにして作製した接着剤層を塗布した熱可塑性ポリウレタンエラストマー膜の接着剤層側に、銀を蒸着し親水性を付与したポリプロピレン製の多孔質膜を張合わせ、接着性ドレッシングを得た。

#### 【0041】実施例2

ポリフッ化ビニリデン粉末（三菱油化株式会社製 Kyu nar K301）18重量部、アセトン3.8重量部およびジメチルホルムアミド8.3重量部を溶解混合した溶液を、ポリエチレンテレフタレートフィルム上にキ

ヤストし、その後1.1.2-トリフルオロエタン浴中に5分間侵漬し、温風乾燥機にて乾燥し、平均孔径0.45μm、膜厚135μmのポリフッ化ビニリデン製の多孔質膜を得た。

【0042】以下実施例1と同様に、該膜にアルゴンの雰囲気中で、0.2torrまで減圧しプラズマを5秒間照射し、その後メトキシエチルアクリレートをガス状で供給し、20℃、1.0torr、5分間プラズマ開始表面グラフト重合し、親水性を付与したポリプロピレン製の多孔質膜を得た。

【0043】さらにこの親水性を付与したポリフッ化ビニリデン製の多孔質膜に銀をスパッタリング蒸着する。まず親水性を付与したポリフッ化ビニリデン製の多孔質膜をターゲット（陰極）に対面するコレクタ（陽極）上の基板支持台上に設置し、アルゴン雰囲気にて10<sup>-5</sup>torrにまで減圧した後、シャッターを開いて2～50秒間コレクタ（陽極）に電圧を加え、銀をスパッタリング蒸着した。

【0044】次に、テトラヒドロフラン（THF）11.4gとジメチルホルムアルデヒド（DMF）6gの混合溶液（THF/DMF 95/5）にウレタン樹脂（ザーミンP-2045R、大日精化株式会社）を溶解させ、20%ウレタン樹脂溶液を得た。

【0045】この20%ウレタン樹脂溶液をシリコーン系の剥離紙上に、精密層状化工具（アプリケーター）を用いて、一様な厚さで層状化した。塗布した後、室温で15分放置し、さらに100℃の乾燥機に移し、そこで2～3時間硬化させた。硬化後の厚みが30μmである熱可塑性ポリウレタンエラストマーを得た。

【0046】そしてこの熱可塑性ポリウレタンエラストマー膜に一液熱架橋型のアクリル系接着剤（AV-6100、昭和高分子株式会社製）を精密層状化工具（アプリケーター）を用いて塗布し、厚さ20μmの接着剤層を形成した。

【0047】最後に、上記のようにして作製した接着剤層を塗布した熱可塑性ポリウレタンエラストマー膜の接着剤層側に、銀を蒸着し親水性を付与したポリフッ化ビニリデン製の多孔質膜を張合わせ、接着性ドレッシングを得た。

#### 【0048】実施例3

まず実施例1と同様な方法により、厚さ140μmの親水性を付与したポリプロピレン製の多孔質膜を得た。さらに、この親水性を付与したポリプロピレン製の多孔質膜に銀をスパッタリング蒸着した。

【0049】次に、実施例1と同様な方法により、熱可塑性ポリウレタンエラストマー膜に一液熱架橋型のアクリル系接着剤（AV-6100、昭和高分子株式会社製）を精密層状化工具（アプリケーター）を用いて塗布し、厚さ20μmの接着剤層を有するポリウレタン膜を得た。

【0050】最後に、セルロース系の不織布であるハイゼガーゼ（旭化成株式会社製）と上記のようにした作製した銀を蒸着し親水性を付与したポリプロピレン製の多孔質膜を150～200℃でスポット融着させ、さらに接着剤層を塗布した熱可塑性ポリウレタンエラストマー膜の接着剤層の面と不織布の面を張り合わせ、接着性ドレッシングを得た。

## 【0051】

【発明の効果】本発明の接着性ドレッシングは、熱可塑性ポリウレタンエラストマー膜と接着剤層さらに親水性化処理をした多孔質膜、あるいは吸水性の不織布が中間層に存在するものからなり、これに必要により抗菌性を付与することにより、空気や水蒸気は透過するが、水分の侵入や細菌による感染は防ぐことができ、さらに患者が入浴したりシャワーを使用する等の際、交換する必要

がなく傷口への感染を防止することができる。

【0052】また、熱可塑性ポリウレタンエラストマーを使用することにより関節等動きの激しいの部分へも適用することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】(A)は、本発明の接着性ドレッシングの一実施例を示す断面図であり、同図(B)は、本発明の接着性ドレッシングの他の実施例を示す断面図である。

## 【符号の説明】

- 10 1・・・親水性多孔質膜、  
2・・・接着剤層、  
3・・・エラストマー膜、  
4・・・金属粒子、  
5・・・不織布。

【図1】

